

DRYING METHOD FOR OPTICAL THIN FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND OPTICAL THIN FILM OBTAINED FROM THESE METHODS

Patent number: JP2003126768
Publication date: 2003-05-07
Inventor: NAKAJIMA KOJI
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- international: (IPC1-7): B05D3/02; F26B3/30; F26B13/10; G02B1/10; G02B1/11; G02F1/1335
- european:
Application number: JP20010327585 20011025
Priority number(s): JP20010327585 20011025

Report a data error here

Abstract of JP2003126768

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a drying method for an optical thin film uniform in film thickness distribution, free of defects such as irregular color and cissing and having high quality and good transportability and to provide a method for manufacturing the same and an optical thin film obtained from these methods. **SOLUTION:** In the drying method for an optical thin film obtained by coating and drying on a support, the surface of a coating film of the optical thin film having 1-50% solid concentration is dried at 0.2-1 m/sec velocity of air.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

inis Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-126768

(P 2003-126768 A)

(43) 公開日 平成15年5月7日 (2003. 5. 7)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 5 D	3/02	B 0 5 D	3/02 D 2H091
F 2 6 B	3/30	F 2 6 B	3/30 2K009
	13/10		13/10 E 3L113
G 0 2 B	1/10	G 0 2 F	1/1335 4D075
	1/11	G 0 2 B	1/10 Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 3		O L	(全 1 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-327585 (P2001-327585)

(22) 出願日 平成13年10月25日 (2001. 10. 25)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 中嶋 孝治

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学薄膜の乾燥方法、その製造方法及びこれらの方法から得られる光学薄膜

(57) 【要約】

【課題】 膜厚分布が均一であり、色むらやはじき等の故障がなく高品質で、且つ、搬送性の良好な光学薄膜の乾燥方法、その製造方法及びこれらの方法から得られる光学薄膜の提供。

【解決手段】 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が1～50%である光学薄膜の塗布膜表面の風速を0.2～1 m/secにて乾燥することを特徴とする光学薄膜の乾燥方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が $1 \sim 50\%$ である光学薄膜の塗布膜表面の風速を $0.2 \sim 1 \text{ m/sec}$ にて乾燥することを特徴とする光学薄膜の乾燥方法。

【請求項 2】 乾燥室の気流温度が $40 \sim 130^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学薄膜の乾燥方法。

【請求項 3】 赤外線で乾燥することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光学薄膜の乾燥方法。

【請求項 4】 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が $10 \sim 98\%$ になるまでの間、光学薄膜の塗布膜裏面に接触するローラーと基材との温度差が $0 \sim 15^\circ\text{C}$ であることを特徴とする光学薄膜の乾燥方法。

【請求項 5】 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が $10 \sim 98\%$ になるまでの間、光学薄膜の塗布膜裏面をローラーに接触させずに搬送することを特徴とする光学薄膜の乾燥方法。

【請求項 6】 光学薄膜の塗布膜裏面を非接触フローターで支持することを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の光学薄膜の乾燥方法。

【請求項 7】 光学薄膜の塗布直後の膜厚が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の光学薄膜の乾燥方法。

【請求項 8】 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が $10 \sim 98\%$ である光学薄膜の塗布膜を乾燥する際の塗布温度が $25 \sim 55^\circ\text{C}$ であることを特徴とする光学薄膜の乾燥方法。

【請求項 9】 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が $10 \sim 98\%$ である光学薄膜の塗布膜を乾燥する際、下記の $h \times \Delta T$ で表される乾燥速度が $400 \sim 1500 \text{ w/m}^2$ であることを特徴とする光学薄膜の乾燥方法。

乾燥速度： $h \times \Delta T \text{ (w/m}^2\text{)}$

h (伝熱係数)： $\text{w/(m}^2\text{K)}$

ΔT ：気流と基材との温度差 ($^\circ\text{K}$)

【請求項 10】 請求項 1 ～ 9 の何れか 1 項に記載の乾燥方法を用いて製造することを特徴とする光学薄膜の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1 ～ 9 の何れか 1 項に記載の乾燥方法を用いて得られることを特徴とする光学薄膜。

【請求項 12】 光学薄膜が反射防止光学薄膜であることを特徴とする請求項 11 に記載の光学薄膜。

【請求項 13】 光学薄膜が反射防止光学薄膜であることを特徴とする請求項 10 に記載の光学薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学薄膜、特に平面性、膜厚分布に優れ、色むら等故障がない光学薄膜の乾燥方法、その製造方法及びこれらの方法で得られる光学薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示装置の普及、大型化や野外使用化に伴い、光学薄膜の使用条件下での耐久性、反射光耐性等が求められている状況の中で、様々な光学機能薄膜が作製され、液晶表示装置用に用いる光学薄膜の需要は大きく伸長している。

【0003】一般に液晶表示装置視認性を低下させるのは外光の表面反射による景色の写り込みであり、これに対して最表面に反射防止などの光学薄膜を設ける方法が一般的に行われる。

【0004】しかしながら、この反射防止などの光学薄膜はその機能発現のために最表面に設けられるため、必然的に光学薄膜の性能に対してタフネス化の観点から多くの高品質化の課題を負っている。例えば、極限までの反射率低下、色むら等の外観、傷の付き難さ、指紋や油脂等の付着防止や易除去性などである。

【0005】反射防止薄膜としては可視光の波長域を全てカバーできる性能を有する広波長域/低反射率の、フッ化マグネシウムや二酸化ケイ素等金属酸化物の透明薄膜を蒸着等の方法により積層させた多層膜が用いられて来た。蒸着等の方法は予め最適に設計された各層の屈折率と膜厚との関係に従い、その膜厚を高精度に制御する操作を何回も行う必要があり、非常に高コストなものであり、かつ、広い面積の膜を得ることが非常に困難で大量製造適性に乏しいものであった。

【0006】一方、塗布方式による光学薄膜の開発も行われているが、膜の最上層（空気側界面）の屈折率を如何に低くし、かつ色むら等の外観、膜の物理的特性を強化するかに課題がある。これらの反射防止技術は、基材との屈折率差が小さく反射防止効果が不十分であることに加えて、膜が脆くなり柔軟なフィルム上への反射防止機能付与時にひび割れし易く取り扱い性が難しくなるなどの問題があった。

【0007】また、膜物理性改良の目的で硬化反応を充分進行させるべく加熱処理を加えると、プラスチック支持体の変形が進み良好な平面性を維持できなくなり均一な光学性能を有する光学薄膜を得られない。反射防止フィルム等薄膜の光学材料を塗布乾燥によって製造する場合、数 nm の厚みむらにより、光学的機能が損なわれる。

【0008】特に低屈折率層は、多層光学薄膜の表面側に設けられる。そのため、低屈折率層にわずかな厚みムラが生じると、反射光の色ムラになる。塗布では、段状の塗布ムラや乾燥時の風紋が生じやすく、均一な厚さの

低屈折率層を形成することが難しい。

【0009】このため、乾燥むらやはじきのない均一な膜厚で、且つ、ウェブ方式で連続加工する際に搬送性の良好な光学薄膜（反射防止光学薄膜）の乾燥方法及び製造方法技術が求められていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、膜厚分布が均一であり、色むらやはじき等の故障がない高品質で、且つ、搬送性の良好な光学薄膜の乾燥方法、その製造方法及びこれらの方法から得られる光学薄膜を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0012】1. 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が1～50%である光学薄膜の塗布膜表面の風速を0.2～1m/secにて乾燥することを特徴とする光学薄膜の乾燥方法。

【0013】2. 乾燥室の気流温度が40～130℃であることを特徴とする前記1に記載の光学薄膜の乾燥方法。

【0014】3. 赤外線で乾燥することを特徴とする前記1又は2に記載の光学薄膜の乾燥方法。

【0015】4. 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が10～98%になるまでの間、光学薄膜の塗布膜裏面に接触するローラーと基材との温度差が0～15℃であることを特徴とする光学薄膜の乾燥方法。

【0016】5. 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が10～98%になるまでの間、光学薄膜の塗布膜裏面をローラーに接触させずに搬送することを特徴とする光学薄膜の乾燥方法。

【0017】6. 光学薄膜の塗布膜裏面を非接触フローターで支持することを特徴とする前記1～3の何れか1項に記載の光学薄膜の乾燥方法。

【0018】7. 光学薄膜の塗布直後の膜厚が3～10μmであることを特徴とする前記1～6の何れか1項に記載の光学薄膜の乾燥方法。

【0019】8. 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が10～98%である光学薄膜の塗布膜を乾燥する際の塗布温度が25～55℃であることを特徴とする光学薄膜の乾燥方法。

【0020】9. 支持体上に塗布乾燥して得られる光学薄膜の乾燥方法において、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が10～98%である光学薄膜の塗布膜を乾燥する際、前記の $h \times \Delta T$ で表される乾燥速度が400～1500w/m²であることを特徴とする光学薄膜の乾燥方

法。

【0021】10. 前記1～9の何れか1項に記載の乾燥方法を用いて製造することを特徴とする光学薄膜の製造方法。

【0022】11. 前記1～9の何れか1項に記載の乾燥方法を用いて得られることを特徴とする光学薄膜。

【0023】12. 光学薄膜が反射防止光学薄膜であることを特徴とする前記11に記載の光学薄膜。

【0024】13. 光学薄膜が反射防止光学薄膜であることを特徴とする前記10に記載の光学薄膜の製造方法。

【0025】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の光学薄膜の乾燥方法及び製造方法について説明する。

【0026】本発明の塗布膜の固形分濃度は以下の式で求められる。

$$\text{固形分濃度 (\%)} = (\text{固形分質量} / \text{全質量}) \times 100$$

本発明の請求項1の発明は、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が1～50%である光学薄膜の塗布膜表面の風速を0.2～1m/secにして乾燥することを特徴としている。

【0027】この乾燥する際の光学薄膜の塗布膜表面の風速は0.2～1.0m/secであり、好ましくは0.2～0.5m/secである。これは非常に乾燥速度が速い溶媒を用いた場合、微風によっても塗布膜が乱され、局所的に乾燥が進み、乾燥むらとなってしまうからである。

【0028】乾燥室の気流温度は40～130℃であることが好ましく、40～110℃であることがより好ましく、更に55～110℃が好ましい。

【0029】乾燥室の気流温度が40℃未満であると乾燥速度が落ち、生産性に影響すると同時に、はじき故障が発生してしまい均一膜とならない。また、温度が130℃を越えると乾燥速度が速くなりすぎ、局所的に乾燥が進行し、乾燥むらの原因となる。

【0030】本発明の光学薄膜の乾燥方法は赤外線乾燥することが好ましい。赤外線は中長波赤外線ヒーターを用い、搬送する光学薄膜との距離は3～5cmに設定することが好ましく、この距離での赤外線温度は200℃～300℃に設定することが好ましい。

【0031】赤外線乾燥の特徴は風の流れを発生させずに乾燥を進めることが可能であり、乾燥むらが発生しない均一な光学薄膜が得られることである。

【0032】本発明の請求項4の発明は、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が10～98%になるまでの間、光学薄膜の塗布膜裏面に接触するローラーと基材との温度差が0～15℃であることを特徴としており、好ましい該温度差は0～10℃である。

【0033】光学薄膜の裏面からのローラー温度が高い場合、急激な熱の移動により、膜面温度が上昇し、局所

的に乾燥が進み、乾燥むらとなる。ローラーからの伝熱係数は気流に比較して極端に高く、支持体の微妙な接触面積差異によっても影響される。特に支持体がツレを発生しやすい場合、巾手の接触面積違いから縦状の乾燥むらの発生が顕著である。したがって、ローラー温度が十分に低い場合、熱の移動がなく、ムラの発生もない。しかしながら、固形分濃度が10%未満では、乾燥が不均一になることはない。

【0034】また、本発明の請求項5の発明は、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が10～98%であり、光学薄膜の塗布膜が乾燥終了するまでの間、光学薄膜の塗布膜裏面をローラーに接触させずに搬送することを特徴としている。

【0035】本発明の請求項6の発明は、光学薄膜を乾燥する際、光学薄膜の塗布膜裏面を非接触フローターで支持することが好ましい。

【0036】本発明の光学薄膜の乾燥方法は光学薄膜の塗布膜の塗布直後の膜厚が3～10 μ mであることが好ましい。

【0037】塗布直後の膜厚が3 μ m未満では均一な塗布膜を形成するのが難しく、乾燥終了までの距離が短く、装置的には比較的容易に裏面に接触させない状況を作り出せるが、逆に10 μ mを越えると、乾燥期間が長くなり、塗布して乾燥終了まで光学薄膜を支えきれなくなり搬送安定性の観点から好ましくない。これを解決する方法として、裏面から非接触のフローターで気流により光学薄膜支持をすることにより搬送安定性と乾燥ムラがない良好な品質を有する光学薄膜を得ることができ、この非接触フローターの気流温度と塗布膜面温度との差は塗布膜裏面とローラーと同様、0～15℃にすることが好ましい。このような温度差でないと、様々な外乱を受けやすくなり、乾燥ムラ等を解決することが困難となる。

【0038】本発明の請求項8の発明の光学薄膜の乾燥方法は、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が10～98%である光学薄膜の塗布膜を乾燥する際の塗布温度が25～55℃であることを特徴としており、好ましくは、塗布温度が30～50℃である。塗布温度が25℃未満であると、はじき故障が発生してしまい、均一膜とならない。また、塗布温度が55℃を越えると乾燥速度が速くなりすぎ、局所的に乾燥が進行し、乾燥むらの原因となる。

【0039】本発明の請求項9の発明の光学薄膜の乾燥方法は、光学薄膜の塗布膜の固形分濃度が10～98%である光学薄膜の塗布膜を乾燥する際、下記の $h \times \Delta T$ で表される乾燥速度が400～1500 w/m^2 であることを特徴としている。

【0040】乾燥速度： $h \times \Delta T$ (w/m^2)

h (伝熱係数) : ($w/(m^2 K)$)

ΔT : 気流と基材との温度差 (K)

上記乾燥速度は好ましくは、600～1000 w/m^2 である。乾燥速度が400未満であると、はじき故障が発生してしまい、均一膜とならない。また、乾燥速度が1500を越えると、局所的に乾燥が進行し、乾燥むらの原因となる。

【0041】本発明の光学薄膜の製造方法は前述した何れかの光学薄膜の乾燥工程を経て光学薄膜を得る事の特徴としている。

【0042】且つ、本発明の光学薄膜は、上記の製造方法を経て得られることを特徴としており、本発明においては、該光学薄膜が反射防止光学薄膜であることが好ましい。

【0043】本発明における反射防止光学薄膜の特徴は支持体上の少なくとも一方の面に、支持体側から高屈折層、低屈折層を順に積層した光学干渉層の積層体である(場合によっては他の層を追加することもあり得る。)

【0044】波長 λ の光に対して、高屈折層および低屈折層の光学膜厚を $\lambda/4$ に設定して、反射防止積層体を作製する。光学膜厚とは、層の屈折 n と膜厚 d との積によって定義される量である。屈折率の高低はそこに含まれる金属、または化合物によってほぼ決まり、例えば、Tiは高く、Siは低く、Fを含有する化合物は更に低く、このような組み合わせによって屈折率が設定される。屈折率と膜厚は、分光反射率の測定により、計算し算出される。

【0045】ここで、金属化合物を含む溶液を支持体に塗工して膜を得る場合、この反射防止光学特性は上記のように物理的な膜厚のみによって決まる。

【0046】特に550nm近傍の反射光の色彩は膜厚がわずかに数nmずれることで、赤紫と青紫の間で変化する。この色むらはディスプレイからの透過光量が多い場合はほとんど目立たないが、光量が少ない場合もしくはディスプレイを消したとき顕著に色ムラが目立ち品質が劣化する。

【0047】また、膜厚のずれが大きい場合は、400～700nmでの反射率を下げることができず、所望の反射防止特性を得ることが困難となる。

【0048】〔支持体〕本発明において、使用する支持体としては、特に限定されないが、例えば、ポリエステルフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ノルボルネン樹脂フィルム等を挙げることが出来る。中でもセルロースエステルフィルムが本発明において好ましく、特に、少なくとも一つの方向に延伸したセルロースエステルフィルムが好ましい。

【0049】延伸は縦方向(機械進行方向)に1.02～1.50倍、もしくは横方向(幅方向)に1.02～1.520倍に行うのが好ましく、更に好ましくは縦及び横方向に2軸延伸されたものである。

【0050】延伸方法は、延伸出来る方法であれば特に制限ないが、例えば、数本の密間ロールにウェブを通す方法、クリップ等でウェブの両端を把持し幅方向に延伸する方法、同じくクリップに把持しクリップ間隔を進行方向に広げて延伸する方法等があり、何れも好ましく用いることが出来る。延伸は、支持体の強度を増加させることだけでなく、平面性を良くする効果があり、反射防止光学薄膜としての支持体全面積の反射率の均一性を向上させることが出来る。

【0051】本発明に好ましく用いられるセルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることが出来る。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれを単独であるいは任意の割合で混合使用することが出来るが、綿花リンターを50質量%以上使用することが好ましい。

【0052】セルロースエステルは、セルロース原料のアシル化剤が酸無水物（無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸）である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて反応が行われる。アシル化剤が酸クロライド（ CH_3COCl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ ）の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法で合成することが出来る。セルロースエステルはアシル基がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものであり、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された数を置換度という。

【0053】例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している。

【0054】セルロースエステルフィルムに用いることが出来るセルロースエステルには特に限定はないが、総アシル基の置換度が2.40から2.98であることが好ましく、アシル基のうちアセチル基の置換度が1.4以上がより好ましく用いられる。

【0055】アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96に準じて測定することが出来る。

【0056】セルロースエステルは、セルローストリアセテートやセルロースジアセテート等のセルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基あるいはブチレート基が結合したセルロースエステルであることが好ましい。なお、ブチレートは、 n -の他に i so-も含む。プロピオネート基の置換度が大きいセルロースアセテートプロピオネートは耐水性が優れる。

【0057】セルロースエステルの数平均分子量 M_n （測定法は下記に記載）は、70,000~250,000の範囲が、得られるフィルムの機械的強度が強く、且つ適度のドープ粘度となり好ましい。更に80,000~150,000が好ましい。また、重量平均分子量 M_w との比（ M_w/M_n ）は1.0~5.0のセルロースエステルが好ましく使用され、更に好ましくは1.5~4.5である。

【0058】《セルロースエステルの数平均分子量の測定》高速液体クロマトグラフィーにより下記条件で測定する。

【0059】

溶媒 : アセトン

カラム : MPW×1（東ソー（株）製）

試料濃度 : 0.2（質量/体積）%

流量 : 1.0 mL/分

試料注入量 : 300 μ L

標準試料 : ポリメチルメタクリレート（重量平均分子量188,200）

温度 : 23℃。

【0060】また、セルロースエステルを製造中に使用する、または使用材料に微量ながら混在しているセルロースエステル中の金属は出来るだけ少ない方が好ましく、Ca、Mg、Fe、Na等の金属の総含有量は100ppm以下が好ましい。

【0061】〔有機溶媒〕セルロースエステルを溶解しセルロースエステル溶液またはドープ形成に有用な有機溶媒として、塩素系有機溶媒のメチレンクロライド（塩化メチレン）を挙げることが出来、セルロースエステル、特にセルローストリアセテートの溶解に適している。非塩素系有機溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることが出来る。

【0062】これらの有機溶媒をセルローストリアセテートに対して使用する場合には、常温での溶解方法も使用可能であるが、高温溶解方法、冷却溶解方法、高圧溶解方法等の溶解方法を用いることにより不溶解物を少なくすることが出来るので好ましい。

【0063】セルローストリアセテート以外のセルロースエステルに対しては、メチレンクロライドを用いることも出来るが、メチレンクロライドを使用せずに、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンを好ましく使用すること

が出来る。特に酢酸メチルが好ましい。本発明において、上記セルロースエステルに対して良好な溶解性を有する有機溶媒を良溶媒といい、また溶解に主たる効果を示し、その中で大量に使用する有機溶媒を主（有機）溶媒または主たる（有機）溶媒という。

【0064】ドープには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の炭素原子数1～4のアルコールを含有させることが好ましい。これらはドープを金属支持体に流延後溶媒が蒸発をし始めアルコールの比率が多くなるとウェブがゲル化し、ウェブを丈夫にし金属支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。

【0065】炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールを挙げることが出来る。

【0066】これらのうちドープの安定性に優れ、沸点も比較的低く、乾燥性も良く、且つ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。これらの有機溶媒は単独ではセルロースエステルに対して溶解性を有していないので、貧溶媒という。

【0067】〔溶液流延製膜方法によるセルロースエステルフィルムの作製〕支持体として使用するセルロースエステルフィルムの製膜方法について述べる。セルロースエステルフィルムは溶液流延製膜方法によ作製する。

【0068】①溶解工程：セルロースエステル（フレック状の）に対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中で該セルロースエステル、ポリマーや添加剤を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程、あるいはセルロースエステル溶液にポリマー溶液や添加剤溶液を混合してドープを形成する工程である。セルロースエステルの溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平9-95544号、同9-95557号または同9-95538号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載の如き高圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることができるが、本発明においては、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

【0069】ドープ中のセルロースエステルの濃度は10～35質量%が好ましい。溶解中または後のドープに添加剤を加えて溶解及び分散した後、濾材で濾過し、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

【0070】②流延工程：ドープを送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイに送液し、無限に移送する無端の金属ベルト、例えばステンレスベルト、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。ダイの口金部分のスリット形状を調製出

来、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。

【0071】③溶媒蒸発工程：ウェブ（金属支持体上にドープを流延した以降のドープ膜の呼び方をウェブとする）を金属支持体上で加熱し金属支持体からウェブが剥離可能になるまで溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／または金属支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がよく好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。裏面液体伝熱の場合は、ドープ使用有機溶媒の主溶媒または最も低い沸点を有する有機溶媒の沸点以下で加熱するのが好ましい。

【0072】④剥離工程：金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量（下記式）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に金属支持体上で充分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

【0073】製膜速度を上げる方法（残留溶媒量が出るだけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることが出来る）としてゲル流延法（ゲルキャスト）がある。

【0074】本発明の光学薄膜の乾燥方法及び製造方法は、支持体として溶液流延製膜法によって製造されたセルロースエステルフィルムを用いるが、溶液流延製膜方法そのものには、特に制限はなく、当業界で一般に用いられている方法、例えば、米国特許第2,492,978号、同第2,739,070号、同第2,739,069号、同第2,492,977号、同第2,336,310号、同第2,367,603号、同第2,607,704号、英国特許第64,071号、同第735,892号、特公昭45-9074号、同49-4554号、同49-5614号、同60-27562号、同61-39890号、同62-4208号等に記載の方法を参考にすることができる。

【0075】溶液流延製膜法で用いるセルロースエステルのドープ液の調製に用いられる溶剤は、単独で用いても2種以上併用してもよいが、セルロースエステルの良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが、生産効率の点で好ましく、更に、良溶剤が多い方がセルロースエステルの溶解性の点で好ましい。良溶剤と貧溶剤の混合比率の好ましい範囲は、良溶剤が70～98質量%であり、貧溶剤が30～2質量%である。

【0076】良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独では膨潤するかあるいは溶解しないものを貧溶剤と定義してい

る。そのため、セルロースエステルの平均酢化度によっては、良溶剤、貧溶剤の対象が変化し、例えば、アセトン
を溶剤として用いるときには、セルロースエステルの結合酢酸量 5 % では良溶剤になり、結合酢酸量 60 % 10
では貧溶剤となる。

【0077】本発明に用いられる良溶剤としては、特に限定されないが、例えば、セルローストリアセテートの場合、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物やジオキソラン類、酢酸メチル、また、セルロースアセテートプロピオネートの場合、メチレンクロライド、アセトン、酢酸メチルなどが挙げられる。

【0078】また、本発明に用いられる貧溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、シクロヘキサン、アセトン、シクロヘキサノン等が好ましく用いられる。

【0079】上記のドープ液を調製する時のセルロースエステルの溶解方法としては、一般的な方法を用いることができるが、加圧下で、溶剤の常圧での沸点以上でかつ溶剤が沸騰しない範囲の温度で加熱し、攪拌しながら溶解する方法が、ゲルやママコと呼ばれる塊状未溶解物の発生を防止することができるためより好ましい。

【0080】また、セルロースエステルを貧溶剤と混合し、湿潤あるいは膨潤させた後、さらに良溶剤と混合して溶解する方法も好ましく用いられる。

【0081】加圧容器の種類は、特に問うところではなく、所定の圧力に耐えることができ、加圧下で加熱、攪拌ができればよい。加圧容器には、そのほかに圧力計、温度計などの計器類を適宜配設する。加圧は、窒素ガスなどの不活性気体を圧入する方法や、加熱による溶剤の蒸気圧の上昇によって行ってもよい。加熱は外部から行うことが好ましく、例えば、ジャケットタイプのものは温度コントロールが容易で好ましい。

【0082】溶剤を添加しての加熱温度は、使用溶剤の常圧での沸点以上で、かつ該溶剤が沸騰しない範囲の温度がセルロースエステルの溶解性の観点から好ましいが、加熱温度が高すぎると必要とされる圧力が大きくなり生産性が悪くなる。好ましい加熱温度は 45 ~ 120 °C であり、60 ~ 110 °C がより好ましく、70 °C ~ 105 °C の範囲が更に好ましい。又、圧力は設定温度で、溶剤が沸騰しないように調整される。

【0083】セルロースエステルと溶剤のほかに必要なら可塑剤、紫外線吸収剤等の添加剤は、予め溶剤と混合し、溶解または分散してからセルロースエステル溶解前の溶剤に投入しても、セルロースエステル溶解後のドープへ投入しても良い。

【0084】溶解後は、冷却しながら容器から取り出すか、または容器からポンプ等で抜き出して熱交換器などで冷却し、これを製膜に供するが、このときの冷却温度は常温まで冷却してもよいが、沸点より 5 ~ 10 °C 低い

温度まで冷却し、その温度のままキャストを行うほうが、ドープ粘度を低減できるためより好ましい。セアシル基の置換度の測定方法は ASTM-817-96 の規定に準じて測定することが出来る。

【0085】これらセルロースエステルは後述するように一般的に溶液流延製膜法と呼ばれる方法で製造（製膜）される。この方法は、無限に移送する無端の金属ベルト（例えばステンレスベルト）あるいは回転する金属ドラム（例えば鋳鉄で表面をクロムメッキしたドラム）等の流延用金属支持体（以降、単に金属支持体ということもある）上に、加圧ダイからドープ（セルロースエステル溶液のこと）を流延（キャスト）し、金属支持体上のウェブ（ドープ膜）を金属支持体から剥離し、乾燥させて製造するものである。

【0086】セルロースエステルフィルムには、画像表示装置として屋外に置かれた場合等の劣化防止の観点から下記記載の紫外線吸収剤を含有させることが好ましい。

【0087】紫外線吸収剤としては、波長 370 nm 以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ波長 400 nm 以上の可視光の吸収が少ないものを好ましく用いることが出来る。例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などを挙げることが出来るが、本発明はこれらに限定されない。

【0088】本発明において、セルロースエステルフィルムの膜厚としては、10 ~ 500 μ m が好ましく用いられるが、特に好ましいのは 10 ~ 80 μ m である。

【0089】本発明の光学薄膜の膜厚としては、1 ~ 1000 nm が好ましい。本発明においては、上記記載のような支持体面上に本発明の光学薄膜を設ける場合、平均膜厚に対する膜厚偏差を $\pm 8\%$ になるように設けることが出来、より好ましくは $\pm 5\%$ 以内とすることが出来、特に $\pm 1\%$ 以内の均一に薄膜とすることが出来る。

【0090】本発明の乾燥方法及び製造方法により多層の薄膜を積層することにより各層のムラもなく、均一な光学薄膜を得ることが出来る。

【0091】このように、本発明においては様々な機能を有する薄膜を形成した光学薄膜を提供することが出来る。

【0092】本発明は帯電防止層または導電性層として、金属酸化物微粒子や架橋カチオンポリマーのような導電性樹脂微粒子を塗設した膜厚 0.1 ~ 2 μ m の層を設けてもよい。

【0093】本発明の光学薄膜の乾燥方法で得られる光学薄膜は特に偏光板保護フィルムとして有用であり、これを用いて公知の方法で偏光板を作製することが出来る。これらの光学薄膜は薄膜の均一性が高いため、各種表示装置に好ましく用いることが出来、優れた表示性能

を得ることが出来る。

【0094】本発明の光学薄膜には必要に応じて、ハードコート層、防眩層、反射防止層、帯電防止層、導電層、光拡散層、易接着層、防汚層、易接着層、配向層、液晶層、光学異方層等を単独であるいは適宜組み合わせで設けることができる。

【0095】液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されることが好ましいが、特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムにはハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該偏光板をこの部分に用いることが特に好ましい。

【0096】本発明の光学薄膜は、マット剤を後述するセルロースエステルフィルム（支持体）中に含有させることによって、搬送や巻き取りをし易くすることが出来る。

【0097】マット剤は出来るだけ微粒子のものが好ましく、微粒子としては、例えば二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や、ポリメタ
20 アクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、あるいはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等を挙げることが出来るが、特に架橋高分子微粒子が好ましい。本発明においては、これらに限定されない。

【0098】上記のうちでも二酸化珪素が動摩擦係数の調整するのに特に好ましく、またフィルムのヘイズを小さく出来るので好ましい。微粒子の一次粒子または二次粒子の平均粒径は0.01～5.0μmの範囲で、その含有量はセルロースエステルに対して0.005～0.5質量%が好ましい。

【0099】二酸化珪素のような微粒子は有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下出来るため好ましい。

【0100】表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどがあげられる。微粒子の平均粒径が大きい方が滑り性効果は大きく、反対に平均粒径の小さい方は透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均粒径は20nm以下が好ましく、好ましくは、5～16nmであり、特に好ましくは、5～12nmである。

【0101】これらの微粒子はセルロースエステルフィルム中では、セルロースエステルフィルム表面に0.01～1.0μmの凹凸を生成させることが好ましい。

【0102】二酸化珪素の微粒子としては日本アエロジ
50

ル（株）製のアエロジル（AEROSIL）200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600等を挙げることが出来、好ましくはアエロジル200V、R972、R972V、R974、R202、R812である。これらの微粒子は2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合、任意の割合で混合して使用することが出来る。この場合、平均粒径や材質の異なる微粒子、例えばアエロジル200VとR972Vを質量比で0.1:99.9～99.9:0.1の範囲で使用出来る。酸化ジルコニウムとして、例えばアエロジルR976またはR811（日本アエロジル（株）製）等市販品も使用出来る。

【0103】有機物微粒子として、例えば、シリコーン樹脂として、トスパール103、105、108、120、145、3120、240（東芝シリコーン（株）製）等市販品も使用出来る。

【0104】本発明に好ましく用いられる微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡（倍率50万～200万倍）で粒子を観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもって、1次平均粒子径とした。

【0105】微粒子の、見掛け比重としては、70g/リットル以上が好ましく、更に好ましくは、90～200g/リットルであり、特に好ましくは、100～200g/リットルである。見掛け比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましく、また、本発明のように固形分濃度の高いドープを調製する際には、特に好ましく用いられる。

【0106】1次粒子の平均径が20nm以下、見掛け
30 比重が70g/L以上の二酸化珪素微粒子は、例えば、気化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを1000～1200℃にて空气中で燃焼させることで得ることが出来る。本発明において、上記記載の見掛け比重は二酸化珪素微粒子を一定量メスシリンダーに採り、この時の重さを測定し、下記式で算出した。

【0107】見掛け比重（g/L）＝二酸化珪素質量（g）÷二酸化珪素の容積（L）

本発明に有用な微粒子の分散液を調製する方法とそれをドープに添加する方法としては、例えば以下に示すような三つの方法を挙げることが出来る。

【0108】《調製方法A》有機溶媒と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。微粒子分散液をドープ液に加えて攪拌する。

【0109】《調製方法B》有機溶媒と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。別に有機溶媒に少量のセルロースエステルを加え攪拌溶解した液に微粒子分散液を加えて攪拌する。これを微粒子添加液とし、インラインミキサーでドープ液と十分混合する。ここで、下記の微粒子添加液の添加後、紫外線吸収剤を添加しても良い。

【0110】《調製方法C》有機溶媒に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で分散を行う。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

【0111】調製方法Aは二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法Cは二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点で優れている。中でも、上記記載の調製方法Bは二酸化珪素微粒子の分散性と、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

【0112】《分散方法》二酸化珪素微粒子を有機溶媒などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は5～30質量%が好ましく、10～25質量%が更に好ましく、15～20質量%が最も好ましい。

【0113】セルロースエステルに対する二酸化珪素微粒子の添加量はセルロースエステル100質量部に対して、二酸化珪素微粒子は0.01～0.5質量部が好ましく、0.05～0.2質量部が更に好ましく、0.08～0.12質量部が最も好ましい。添加量が多い方が、セルロースエステルフィルムの動摩擦係数に優れ、添加量が少ない方がヘイズが低く、凝集物も少ない点が優れている。

【0114】分散液に使用される有機溶媒は低級アルコール類が好ましく、低級アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール等を挙げることが出来、好ましく用いることが出来る。低級アルコール以外の有機溶媒としては特に限定されないが、ドープ調製時に用いられる有機溶媒が好ましい。

【0115】分散機は通常の分散機が使用出来る。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。二酸化珪素微粒子の分散には後者がヘイズが低くなるので好ましい。メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミル等を挙げることが出来る。また、メディアレス分散機として、超音波型、遠心型、高圧型等があるが、本発明においては高圧型が好ましく、高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、微粒子と有機溶媒を混合した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態など特殊な条件を作り出す装置である。高圧分散装置で処理する場合、例えば、管径1～2000 μ mの細管中で装置内部の最大圧力条件が9.8MPa以上であることが好ましい。更に好ましくは19.6MPa以上である。またその際、最高到達速度が100m/秒以上に達するもの、伝熱速度が420kJ/時間以上に達するものが好ましい。

【0116】上記のような高圧分散装置にはMicrofluidics Corporation社製超高圧ホモジナイザ（商品名マイクロフルイダイザ）あるいはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴ

リン型高圧分散装置、例えばイズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械（株）社製UHN-01等がある。

【0117】本発明において、上記微粒子を含有させる際、セルロースエステルフィルムの厚さ方向に均一に分布していることが好ましいが、主に表面近傍に存在するように分布させることがより好ましく、例えば、一つのダイから共流延法により、2種以上のドープを同時に流延し、微粒子を含有するドープを表層側に配置させるようにすることが好ましい。このようにすることによって、ヘイズを少なくし、且つ、動摩擦係数を低めることが出来る。更に好ましくは3種のドープを使用して表層側の片側の層もしくは両層に微粒子を含有するドープ配置にさせることが望ましい。

【0118】支持体の動摩擦係数を調整するため、裏面側に微粒子を含有するバックコート層を設けることもできる。添加する微粒子の大きさや添加量、材質等によって動摩擦係数を調整することが出来る。

【0119】本発明に好ましく用いられる可塑剤としては、非リン酸エステル系可塑剤が好ましく用いられる。

【0120】非リン酸エステル系可塑剤としては、フタル酸系エステル、クエン酸エステル、グリコール酸エステル、脂肪酸エステル、ピロメリット酸エステル、トリメリット酸エステルなどがあげられる。

【0121】具体例としては、例えば、ジベンジルフタレート、ジベンジルイソフタレート、ジベンジルテレフタレート、ジフェニルフタレート、ジフェニルイソフタレート、ジフェニルテレフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルイソフタレート、ジシクロヘキシルテレフタレート、フェニルシクロヘキシルイソフタレート、フェニルシクロヘキシルテレフタレート、ベンジルシクロヘキシルフタレート、ベンジルシクロヘキシルテレフタレート、ベンジルシクロヘキシルイソフタレート、などのフタル酸系エステル等があげられるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0122】アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、パラストリン酸、KE-604（荒川化学製）、KE-85（荒川化学製）、アラルグイドEPN1139（旭チバ（株）製）、アラルグイドGY260（旭チバ（株）製）等の樹脂オリゴマー、ハイラック110H（日立化成（株）製）、ハイラック111（日立化成（株）製）等のケトン樹脂なども好ましく用いられる。

【0123】特開平11-124445号、同11-92574号、同11-246704号、同11-63560号、特開2001-48840記載の非リン酸エステル系可塑剤も用いることができる。これらは単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0124】本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤について説明する。紫外線吸収剤の具体例としては、例

えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられ、特にこれらに限定されるものではなく、これ以外の紫外線吸収剤も用いられる。

【0125】具体例としては、例えば、以下の化合物を挙げられる。

UV-1: 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-2: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール 10

UV-3: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-4: 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-5: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール

UV-6: 2, 2'-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール) 20

UV-7: 2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-8: 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン

UV-9: 2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

UV-10: 2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン

UV-11: ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン) 30

紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。本発明の光学薄膜の紫外線吸収能としては、380nmの波長の光に対して透過率10%以下であることが好ましく、更に好ましくは、透過率6%未満、特に好ましくは透過率0~4%未満である。

【0126】光学薄膜に用いられる紫外線吸収剤の含有量は、波長380nmの光の透過率の設定に従い、適切な添加量で用いられる。 40

【0127】本発明における光学薄膜及び反射防止薄膜は高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層を有することが好ましい。

【0128】高屈折率層及び中屈折率層に使用するチタン化合物としては、有機チタン化合物、チタン水素化合物、ハロゲン化チタン等があり、有機チタン化合物としては、トリエチルチタン、トリメチルチタン、トリイソプロピルチタン、トリブチルチタン、テトラエチルチタ 50

ン、テトライソプロピルチタン、テトラブチルチタン、トリエトキシチタン、トリメトキシチタン、トリイソプロボキシチタン、トリブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロボキシチタン、メチルジメトキシチタン、エチルトリエトキシチタン、メチルトリイソプロボキシチタン、テトラジメチルアミノチタン、ジメチルチタンジアセトアセトナート、エチルチタントリアセトアセトナート等、チタン水素化合物としてはモノチタン水素化合物、ジチタン水素化合物等、ハロゲン化チタンとしては、三塩化チタン、四塩化チタン等を挙げることが出来、何れも本発明において好ましく用いることが出来る。

【0129】また、低屈折率層に使用する珪素化合物としては、有機珪素化合物、珪素水素化合物、ハロゲン化珪素化合物等を挙げることが出来、有機珪素化合物としては、テトラエチルシラン、テトラメチルシラン、テトライソプロピルシラン、テトラブチルシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロボキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルシランジアセトアセトナート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等、珪素水素化合物としては、テトラ水素化シラン、ヘキサ水素化ジシラン等を挙げることが出来、何れも本発明において好ましく用いることが出来る。

【0130】本発明の好ましい反射防止光学薄膜は、金属酸化層を支持体に直接形成させてもよいが、他の層を少なくとも1層設けた上に形成させてもよい。本発明において、他の層としては、ハードコート層等を挙げることが出来、これらの層が紫外線等活性線により硬化する活性線硬化樹脂層であることが好ましい。このような紫外線で硬化された樹脂層の上に金属酸化層を形成させることによって耐擦り傷性に優れた反射防止光学薄膜を得ることが出来る。

【0131】ハードコート層等の活性線硬化樹脂層は、エチレン性不飽和モノマーを含む成分を重合させて形成した樹脂層であることが好ましい。

【0132】ここで、活性線硬化樹脂層とは、紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。

【0133】活性線硬化樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、または紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることが出来る。

【0134】紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、

一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートと記載した場合、メタクリレートを包含するものとする）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151110号等を参照）。

【0135】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステルポリオールに2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151112号の記載を参照）。

【0136】紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂の具体例としては、エポキシアクリレートをオリゴマーとし、これに反応性希釈剤、光反応開始剤を添加し、反応させたものを挙げることが出来る（例えば、特開平1-105738号）。この光反応開始剤としては、ベンゾイン誘導体、オキシムケトン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体等のうちから、1種もしくは2種以上を選択して使用することが出来る。

【0137】また、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等を挙げることが出来る。

【0138】これらの樹脂は通常公知の光増感剤と共に使用される。また上記光反応開始剤も光増感剤としても使用出来る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。また、エポキシアクリレート系の光反応剤の使用の際、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリー n -ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。塗布乾燥後に揮発する溶媒成分を除いた紫外線硬化性樹脂組成物に含まれる光反応開始剤また光増感剤は該組成物の通常1~10質量%添加することが出来、2.5~6質量%が好ましい。

【0139】本発明に好ましく用いられる活性線硬化樹脂層は公知の方法で塗設することが出来る。

【0140】活性線硬化性樹脂を光硬化反応により硬化皮膜層を形成するための光源としては、紫外線を発生する光源であれば何れでも使用出来る。

【0141】例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライ

ドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は20~10000mJ/cm²あればよく、好ましくは、50~2000mJ/cm²である。近紫外線領域~可視光線領域にかけてはその領域に吸収極大のある増感剤を用いることによって使用出来る。

【0142】活性線硬化樹脂層を塗設する際の溶媒としては、例えば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類、その他の溶媒の中から適宜選択し、あるいはこれらを混合し利用出来る。好ましくは、プロピレングリコールモノ（炭素数1~4のアルキル基）アルキルエーテル出来はプロピレングリコールモノ（炭素数1~4のアルキル基）アルキルエーテルエステルを5質量%以上、さらに好ましくは5~80質量%以上含有する溶媒が用いられる。

【0143】紫外線硬化性樹脂組成物塗布液の塗布方法としては、グラビアコーター、スピナーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、リバースコーター、押し出しコーター、エアードクターコーター等公知の方法を用いることが出来る。塗布量はウェット膜厚で通常0.1~30 μ mであり、好ましくは、0.5~15 μ mである。塗布速度は好ましくは10~60m/分で行われる。

【0144】紫外線硬化性樹脂組成物は塗布乾燥された後、紫外線を光源より照射するが、照射時間は0.5秒~5分がよく、紫外線硬化性樹脂の硬化効率、作業効率とから3秒~2分がより好ましい。

【0145】こうして得た硬化皮膜層に、ブロッキングを防止するため、また対擦り傷性等を高めるために無機あるいは有機の微粒子を加えることが好ましい。

【0146】例えば、無機微粒子としては酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等を挙げることが出来、また有機微粒子としては、ポリメタアクリル酸メチルアクリレート樹脂粉末、アクリルスチレン系樹脂粉末、ポリメチルメタクリレート樹脂粉末、シリコン系樹脂粉末、ポリスチレン系樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、ベンゾグアナミン系樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、ポリオレフィン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、あるいはポリ弗化エチレン系樹脂粉末等を挙げることが出来、紫外線硬化性樹脂組成物に加えることが出来る。これらの微粒子粉末の平均粒径としては、0.005~1 μ mが好ましく0.01~0.1 μ mであることが特に好ましい。

【0147】紫外線硬化樹脂組成物と微粒子粉末との割合は、樹脂組成物100質量部に対して、0.1~10質量部となるように配合することが望ましい。

【0148】本発明においては、上記のような支持体面に対して本発明の光学薄膜を設ける場合、平均膜厚の膜

厚偏差を±10%になるように設けることが好ましく、更に好ましくは±5%以内であり、特に好ましくは±1%以内になるように設けることが好ましい。

【0149】また、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサジオール-ビス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*N*, *N*'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等を挙げることが出来る。特に2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ペンタエ*

実施例1

《ドープ液の調製》

(酸化ケイ素分散液の調製)

アエロジル200V (日本アエロジル (株) 製)

1 kg

エタノール

9 kg

上記素材をディゾルバで30分間攪拌混合した後、マン ※【0153】
トンゴーリン型高压分散装置を用いて分散を行った。 ※

(添加液Aの調製)

セルロースアセテートプロピオネート (アセチル置換度: 1. 9、プロピオニ
ル基置換度0. 7)

4 kg

メチレンクロライド

76 kg

チヌビン326 (チバススペシャルティケミカルズ社製)

3 kg

チヌビン109 (チバススペシャルティケミカルズ社製)

4 kg

チヌビン171 (チバススペシャルティケミカルズ社製)

4 kg

上記素材を密閉容器に投入し、加熱し、攪拌しながら、40★後、濾過し、添加液Aを調製した。
完全に溶解、濾過した。これに9 kgの上記酸化ケイ素 ※【0154】
分散液を攪拌しながら加えて、さらに30分間攪拌した★

(ドープAの調製)

化合物1

18 kg

メチレンクロライド

320 kg

エタノール

60 kg

セルロースアセテートプロピオネート (アセチル置換度: 1. 9、プロピオニ
ル基置換度0. 7)

110 kg

上記素材を順に、攪拌しながら密閉容器に投入し、加
熱、攪拌しながら、完全に溶解、混合した。ドープを流 50

延する温度まで下げて一晩放置し、脱泡操作を施した
後、溶液を安積濾紙 (株) 製の安積濾紙No. 244を

*リスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また例えば、*N*, *N*'-ビス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1 ppm~1. 0%が好ましく、10~1000 ppmが更に好ましい。

【0150】これらの酸化防止剤は劣化防止剤ともいわれ、高湿高温の状態に液晶画像表示装置などがおかれた場合、セルロースエステルフィルム中の残留溶媒量のハロゲンやリン酸系可塑剤のリン酸等によりセルロースエステルフィルムが分解を遅らせたり、防いだりする役割を有するので前記セルロースエステルフィルム中に含有させるのが好ましい。

【0151】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

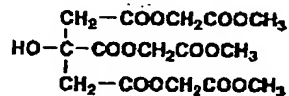
【0152】

使用して濾過した。更に溶液100kgあたり添加液Aを2kgの割合で添加し、インラインミキサー（東レ静止型管内混合機Hi-Mixer、SWJ）で十分混合し、濾過し、をドープ（A）を調製した。

【0155】

【化1】

化合物1



【0156】《透明支持体の作製》ドープ液Aを濾過後、ベルト流延装置を用い、ドープ温度35℃で30℃のステンレスバンド支持体上に均一に流延した。該支持体上で90秒間乾燥させた後、ステンレスバンド支持体上から形成したウェブを剥離した。

【0157】ステンレスバンド支持体からウェブを剥離した後、80℃の乾燥ゾーンをロール搬送しながら乾燥させた後、ウェブ中の残留溶媒量が20質量%以下となったところで、2軸延伸テンターでTD方向（幅手方 *20

〈ハードコート層組成物（1）〉

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	20質量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	20質量部
ジエトキシベンゾフェノン（UV光開始剤）	2質量部
アエロジルR-972V（日本アエロジル（株）製）	1質量部
メチルエチルケトン	50質量部
酢酸エチル	50質量部
イソプロピルアルコール	50質量部

上記組成物を撹拌しながら、超音波分散した。 ※ ※ 【0162】

《多層反射防止光学薄膜の作製》

〈中屈折率層用塗布液〉

テトラ（n）ブトキシチタン	250質量部
末端反応性ジメチルシリコンオイル（日本ユニカー社製L-9000）	0.48質量部
アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学社製KBE903）	22質量部
UV硬化性エポキシ樹脂（旭電化社製KR500）	21質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	4900質量部
イソプロピルアルコール	4840質量部

〈高屈折率層用塗布液〉

テトラ（n）ブトキシチタン	310質量部
末端反応性ジメチルシリコンオイル（日本ユニカー社製L-9000）	0.4質量部
アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学社製KBE903）	4.8質量部
UV硬化性エポキシ樹脂（旭電化社製KR500）	4.6質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	4900質量部
イソプロピルアルコール	4800質量部

*向）に1.07倍及びMD方向（製膜方向）に1.01倍に延伸しながら90℃で乾燥させた後、幅把持を解放し、さらにロール搬送しながら120℃の乾燥ゾーンで乾燥を終了させ、膜厚60μmの透明支持体を作製した。

【0158】フィルム幅は1300mm、巻き取り長は2000mとした。巻き取り後のフィルム中の残留溶媒量は0.1質量%未満であった。

【0159】ここで、MD方向とは、流延製膜時のフィルムの製膜方向を示し、TD方向とは、流延製膜時のフィルムの幅手方向を示す。

【0160】下記のハードコート層組成物を上記透明支持体上の片面に下記ハードコート層組成物（1）を乾燥膜厚3.5μmとなるように塗布し、80℃にて5分間乾燥した。次に80W/cm高圧水銀灯を12cmの距離から4秒間照射して硬化させ、ハードコート層を有する透明支持体を作製した。ハードコート層の屈折率は1.50であった。

【0161】

〈低屈折率層用塗布液〉

テトラエトキシシラン加水分解物A	1020質量部
末端反応性ジメチルシリコーンオイル（日本ユニカー社製L-9000）	0.42質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2700質量部
イソプロピルアルコール	6300質量部

上記ハードコート層を有する透明支持体上に、前記中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線照射により塗布層を硬化させ、中屈折率層（厚さ：0.081μm）を形成した。

【0163】中屈折率層の上に前記高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線照射により塗布層を硬化させ、高屈折率層（厚さ：0.060μm）を形成した。

【0164】高屈折率層の上に前記低屈折率用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線照射により塗布層を硬化させ、低屈折率層（厚さ：0.090μm）を形成し、多層反射防止薄膜を作製した。出来上がった各層単独の屈折率は中屈折率層1.65、高屈折率層1.90、低屈折率層1.45であった。

【0165】尚、屈折率、膜厚及びセルロースエステルのアシル基置換度は以下の方法で求めた。

【0166】（屈折率、膜厚）各屈折率層の屈折率と膜厚は、各層を単独で塗設したサンプルについて、分光光度計の分光反射率の測定結果から求める。分光光度計はU-4000型（日立製作所製）を用いて、サンプルの測定側の裏面を粗面化処理した後、黒色のスプレーで光*（乾燥むら）

評価基準 ○：むらなし
△：むらがあるが実用上問題なし
×：むらがあり、実用不可

（はじき：膜厚）

評価基準 ○：50μm未満のものが5個/m²以下
△：50～100μm未満のものが5個/m²以下
×：100μm以上のものが5個/m²以上

【0172】

【表1】

膜面風速 m/min	むら	はじき	備考
0.1	×	△	比較例*
0.2	○	○	本発明
0.3	○	○	本発明
1.0	○	○	本発明
2.0	×	○	比較例
3.0	×	○	比較例**

*：縦筋状のムラ有り

**：細い流れ状のムラ有り

【0173】以上の結果から明らかなように、反射防止多層光学薄膜の塗布直後の表面風速を0.2～1.0m

*吸収処理を行って裏面での光の反射を防止して、5度正反射の条件にて可視光領域（400～700nm）の反射率の測定を行う。

10 【0167】（セルロースエステルのアシル基置換度）ASTM-D817-96に規定の方法に準じて行う。

【0168】（セルロースエステルの数平均分子量）高速液体クロマトグラフィーにより下記条件で測定する
溶媒：アセトン

カラム：MPW×1（東ソー（株）製）

試料濃度：0.2質量/容量%

流量：1.0ml/分

試料注入量：300μl

標準試料：ポリメタクリル酸メチル（MW=188, 200）

温度：23℃

検出器：示差屈折計。

【0169】塗布膜の固形分濃度が1～50%の間の塗布膜表面の風速をそれぞれ変化させて塗膜を作製した。

【0170】各々の反射防止多層光学薄膜の裏に黒いアクリル板を貼り付け、乾燥むら、はじきを目視により3段階に評価した。

【0171】

／secとなるよう本発明の値に制御することによって、はじき、乾燥むらのない高品質な反射防止多層光学薄膜が得られることが分かる。

40 【0174】実施例2

実施例1と同様にして、反射防止多層光学薄膜を塗布した。塗布膜表面の風速を0.5m/secと一定とし、気流温度を30～160℃まで変化させた以外は、実施例1と同様にして、反射防止多層光学薄膜を作製し、はじき、乾燥むらを評価した。

【0175】

【表2】

気流温度 (°C)	むら	はじき	備考
30	○	×	比較例
40	○	○	本発明
100	○	○	本発明
130	○	○	本発明
140	×	○	比較例
160	×	○	比較例

【0176】以上の結果から明かなように、塗布膜の塗布直後の光学塗布膜の近辺の気流温度を40～130℃となるよう本発明の値に制御することによって、はじき、乾燥むらのない高品質な反射防止多層光学薄膜が得られることが分かる。

【0177】実施例3

塗布ライン上でダイを用いて塗布した反射防止多層光学薄膜の裏面をローラーで支える乾燥装置を用いて、ローラーの温度を変化させ乾燥して得られた反射防止多層光学薄膜を実施例1と同様に乾燥むらとはじきを評価した。このときの温度差は(ローラー温度) - (基材の温度)とした。

【0178】

【表3】

温度差 (°C)	むら	はじき	備考
-5	×	○	比較例
0	○	○	本発明
5	○	○	本発明
15	○	○	本発明
20	×	○	比較例
25	×	○	比較例

【0179】以上の表から明かなように、上記のようにローラーと基材の温度差を、0～15℃(本発明の温度差)にすることで、乾燥むら、はじきのない高品質な反射防止多層光学薄膜が得られることが分かる。

【0180】実施例4

実施例1において、反射防止多層光学薄膜の固形分濃度を10%にした塗布膜の膜面温度、乾燥速度を変化させて反射防止多層光学薄膜試料を作製し、実施例1と同様に、乾燥むらとはじきを評価した。

【0181】

【表4】

膜面温度 (°C)	むら	はじき	備考
20	○	×	比較例
25	○	○	本発明
40	○	○	本発明
55	△	○	本発明
60	×	○	比較例

【0182】

【表5】

乾燥速度 $h \times \Delta T$	むら	はじき	備考
300	○	×	比較例
400	○	△	本発明
1000	○	○	本発明
1500	○	○	本発明
1700	×	○	比較例
2000	×	○	比較例

【0183】表の結果から明かなように、反射防止多層光学薄膜の膜面温度と乾燥速度を本発明の値に制御することにより、乾燥むら、はじきのない高品質な反射防止多層光学薄膜が得られることが分かる。

【0184】実施例5

塗布ライン上で赤外線ヒーターを具備した乾燥装置(図1)を用いて実施例1の反射防止多層光学薄膜の塗布後の乾燥を行った。赤外線はドイツヘルウス社製の中長波赤外線ヒーターを用い、搬送するフィルムとの距離は5cmに設定した。この距離での塗布後の光学膜面近傍の温度は120℃であった。

【0185】また、非接触フローターを具備した乾燥装置(図2)を用い実施例1の塗布後の反射防止多層光学薄膜の乾燥を行った。非接触フローターはベルマッティク社製の水平フロータータイプのエアータンパーを使用した。フローター内静圧は9.8kPaとし、約2mm巾手均一に浮上させて搬送させた。

【0186】《搬送性の評価》

評価基準

○: 支持体蛇行巾5mm未満

△: 5～7mm未満

×: 7mm以上

【0187】

【表6】

	温度 (°C)	搬送性	乾燥むら	備考
裏面ローラー	120	○	×	比較例
赤外線乾燥	120	○	○	本発明
ローター使用*	120	○	○	本発明
ローターなし*	120	△	○	本発明

*: ローター(非接触)

【0188】以上の結果から、赤外線乾燥は風の流れを発生させずに乾燥を進めることが可能であり、乾燥むらが発生しない均一な反射防止多層光学薄膜が得られることが分かる。

【0189】また、非接触フローターを使用することで乾燥むら及び搬送性も優れていることが分かる。

【0190】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明による光学薄膜の乾燥方法、その製造方法及びこれらの方法から得られる光学薄膜は膜厚分布が均一であり、色むらやはじきの故障がない高品質で、搬送性の良好な優れた効果

を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の乾燥方法に用いられる乾燥装置の一例を示す概略図である。

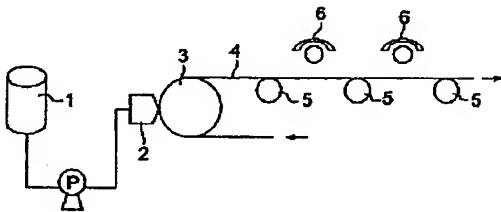
【図2】本発明の乾燥方法に用いられる乾燥装置の他の例を示す概略図である。

【符号の説明】

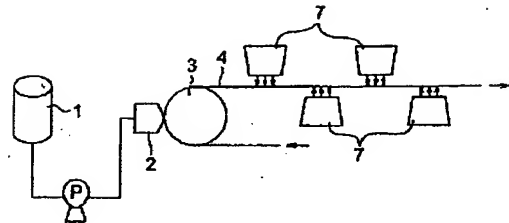
1 タンク

2 コーター
3 バックアップロール
4 光学薄膜
5 ローラー
6 赤外線ヒーター
7 非接触ローター
P ポンプ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

G 0 2 F 1/1335

G 0 2 B 1/10

A

Fターム (参考) 2H091 FA48X FB02 FB12 FC08
FC09 FD14 GA02 GA06 GA16
LA02 LA03 LA07 LA12
2K009 AA06 AA15 BB28 CC03 CC06
CC09 CC21 CC42 DD02 DD06
3L113 AA03 AB06 AC10 AC32 AC35
BA01 DA24
4D075 AC72 AC78 AC80 AC93 AC96
BB24Z BB37Z BB92Z BB93Y
BB95Y CA02 CA47 CA48
CB02 DA04 DB31 DB33 DB48
DC24 EA07 EA21 EB22 EB33
EB35 EB38 EB60